

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-281500

(43) 公開日 平成9年(1997)10月31日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1337	5 2 0		G 0 2 F 1/1337	5 2 0
C 0 8 G 61/02	N L F		C 0 8 G 61/02	N L F

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-113239  
 (22) 出願日 平成8年(1996)4月9日

(71) 出願人 000002071  
 チッソ株式会社  
 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号  
 (72) 発明者 早川 雅治  
 千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地  
 (72) 発明者 村田 鎮男  
 千葉県市原市椎津545-9  
 (72) 発明者 杉森 滋  
 富山県富山市本舞町211-1  
 (74) 代理人 弁理士 野中 克彦

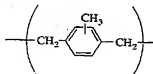
(54) 【発明の名称】 液晶配向膜及び液晶表示素子

(57) 【要約】

【課題】 穏和な条件下すなわち常温で基板上に成膜可能で、かつ、電圧保持率及び液晶配向性の優れた配向膜及び該配向膜を備えた液晶表示素子を提供すること。

【解決手段】 一般式

【化1】

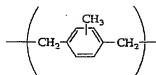


で示される繰り返し単位を有するポリモノメチルパラキシリレンから成る液晶配向膜およびそれをを用いた液晶表示素子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

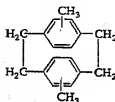
【化1】



で表される繰り返し単位を有するポリモノメチルパラキシリレンからなる液晶配向膜。

【請求項2】 ポリモノメチルパラキシリレンが一般式

【化2】



で表されるp-ジメチルシクロファンを気相熱分解重合反応によって得られる化合物である請求項1記載の液晶配向膜。

【請求項3】 請求項1若しくは2の何れかに記載の液晶配向膜を備えた液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリモノメチルパラキシリレン骨格を有する液晶配向膜及び該液晶配向膜を備えた液晶表示素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、液晶表示素子の高機能化として表示画面のカラー化及び多数の画素電極のON-OFFを行うことのできるMIM（金属-絶縁層-金属）素子やTFT（電界効果型薄膜トランジスタ）素子などのアクティブ型素子が採用されている。これらカラー及び多数の画素電極を持つ表示素子、特にカラー表示を実施するにあたり、表示素子の作製において配向膜はカラーフィルターの上に製膜されることになるが、使用されるカラーフィルターの耐熱性が低いため配向膜の形成温度をできるだけ低くすることが要求されている。

【0003】さらに、低コスト化によるプラスチック基板を使用した表示素子に関してもその基板自体の耐熱性により、使用する配向膜の形成温度を低くすることが要求されている。また、MIM素子やTFT素子などのアクティブ型素子の場合、素子に印加された信号電圧の電圧降下による画面のちらつきや表示の不均一性を防止するために高い電圧保持率を有する配向膜が要求される。

【0004】このような表示素子に使用される配向膜としては、おもにポリイミド系の配向膜が用いられているが、カラーフィルター及びプラスチック基板の耐熱性を考慮した焼成温度で使用すると、200℃以下でイミド

化するためイミド化が不十分となる。イミド化が不十分なポリイミド配向膜を使用すると電圧保持率の低下によるコントラストむら等の表示素子の特性に悪影響を及ぼすことが知られている。また、ポリイミド系の配向膜は着色しているため、得られる液晶表示素子の画面の明るさに影響を与えてしまう。

【0005】また、特開昭51-45547号公報、同57-53730号公報に記載されているポリパラキシリレン又はその誘導体であるポリモノクロロパラキシリレン若しくはポリモノエチルパラキシリレン等を液晶配向膜として使用した場合、ポリイミド系の配向膜と比較して無色透明であり、該配向膜を用いた液晶表示素子は明るい画面が得られる。しかし、上記公報に記載されているポリパラキシリレン及びその誘導体は、高い電圧保持率と良好な配向性を合わせ持つ配向膜とはなり得ない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の問題点を解決することであり、穏和な条件下すなわち常温で基板上に成膜可能で透明性に優れ、かつ、電圧保持率及び液晶配向性の優れた液晶配向膜及び該液晶配向膜を備えた液晶表示素子を提供することである。

【0007】

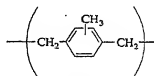
【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を進めた結果、p-ジメチルシクロファンを気相熱分解重合より得られるポリモノメチルパラキシリレンを液晶表示素子基板上に形成させ、ラビング法或いはその他の方法で配向処理を施すことで、電圧保持率及び液晶配向性に優れ、かつ、透明性が良好な液晶配向膜及び液晶表示素子が得られることを見だし、本発明を完成させた。

【0008】本発明の内容をさらに詳細に説明すると、

(1) 一般式

【0009】

【化3】

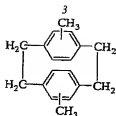


【0010】で表される構造単位を有するポリモノメチルパラキシリレンからなる液晶配向膜。

【0011】(2) ポリモノメチルパラキシリレンが一般式

【0012】

【化4】



【0013】で表される p-ジメチルシクロファン<sup>4</sup>の気相熱分解重合反応によって得られる化合物である(1)項に記載の液晶配向膜。

【0014】(3) (1)若しくは(2)の何れかに記載の液晶配向膜を備えた液晶表示素子。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の液晶配向膜を基板上に設ける方法としては、p-ジメチルシクロファン<sup>4</sup>の気相熱分解後、常温で蒸着重合させて膜を製造した。具体的には、基板表面上に前処理無し又は無色カップリング剤で処理した後、その上に高分子膜を形成させる。しかる後、この被膜面を布などで一方にラビングするか、又はその他の方法で微細形状を付与する配向処理を行うことにより、液晶配向膜を得る。

【0016】液晶表示素子として用いる基板は、通常、基板上に電極、具体的にはITO(酸化インジウム-酸化スズ)や酸化スズの透明電極が形成されたものであるが、さらに、この電極と基板との間に、基板からのアルカリ溶出を防止するための絶縁膜、カラーフィルター、カラーフィルターオーバーコート等のアンダーコート膜を設けてもよく、電極上に絶縁膜、カラーフィルター膜などのオーバーコート膜を設けてもよい。これらの電極、アンダーコート、その他の液晶セル内の構成は、従来の液晶表示素子の構成が使用可能である。

【0017】このように形成された基板を使用してセル化し、液晶を注入し、注入口を封止して液晶表示素子を作る。または、液晶を基板上に散布した後、基板を重ね合わせ、液晶が漏れないように密封して液晶表示素子を作ってもよい。この封入される液晶としては、特に限定される物ではなく、ネマチック液晶、二色性色素を添加した液晶、強誘電性液晶等種々の液晶が使用できる。

【0018】本発明の液晶表示素子は、穏和な条件下すなわち常温で基板上に成膜可能な無色透明な配向制御膜を備えており、良好な液晶の配向性及び良好な電圧保持特性も有していることが特徴である。

【0019】

【実施例】以下に示す実施例および比較例において、電圧保持率の測定は、図1のような回路で測定した。測定方法は、ゲートパルス幅69μs、周波数30Hz、波高4.5Vの矩形波(Vs)をソースに印加することにより変化するドレイン電圧(Vd)をモニターする。例えば、ソースに正の矩形波が印加されると次に負の矩形波が印加されるまでの間、ドレイン(Vd)は0の値を示す。もし、保持率が100%の場合、図2に示すV

dは点線で表される長方形の軌道をとるのだが、普通Vdは、徐々に0に近づく実線の軌道となる。そこで、測定した軌道の面積(V=0と軌道によって囲まれる面積)すなわち斜線部分を算出し、このような測定を4回行い面積の平均値を求める。全く電圧が減少しなかった場合の面積を100%として、これに対する測定した面積の相対値を算出し、これを電圧保持率(%)とした。

【0020】又、液晶配向性とは、配向膜用の化合物を片面にITO電極を設けた透明ガラス基板上に成膜したものをラビング処理し、ラビング方向が平行で、かつ互いに向向するようにセル厚6ミクロンの液晶セルを組み立て、チッソ(株)社製フッ素系液晶であるFB01を封入し、これを120℃で30分間アイソトロピック処理後、室温まで徐冷したセルをクロスニコル下でモノドメイン配向を示しているかどうかと表示均一性により評価した。

【0021】以下本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明ではこれらの実施例に限定されるものではない。

## 20 実施例1

20gのp-ジメチルシクロファン(第三化成(株)社製、商品名dix-2M)を石英管の末端に置き1.3×10<sup>-2</sup>〜1.3×10<sup>-3</sup>kPaまで減圧後、100〜150℃でp-ジメチルシクロファンを蒸気とした。蒸発物を600〜700℃の分解炉を通過させた後、室温の蒸着室に導き、常温で片面にITO電極を設けた透明ガラス基板上にポリモノメチルバラキシリレンの皮膜を形成した。このポリモノメチルバラキシリレン皮膜が形成された基板2枚の塗面をそれぞれラビング処理して液晶配向膜とし、ラビング方向が平行で、かつ互いに向向するようにセル厚6ミクロンの液晶セルを組み立て、チッソ(株)社製フッ素系液晶であるFB01を封入した。封入後120℃で30分間アイソトロピック処理を行い、室温まで徐冷して液晶素子を得た。この液晶素子の配向性は良好であり、このセルの電圧保持率は25℃で99.3%であった。

## 【0022】比較例1

20gのp-シクロファンを石英管の末端に置き1.3×10<sup>-2</sup>〜1.3×10<sup>-3</sup>kPaまで減圧後、100〜150℃でp-シクロファンを蒸気とした。蒸発物を600〜700℃の分解炉を通過させた後、室温の蒸着室に導き、常温で片面にITO電極を設けた透明ガラス基板上にポリバラキシリレンの皮膜を形成した。このポリバラキシリレン皮膜が形成された基板2枚の塗面をそれぞれラビング処理して液晶配向膜とし、ラビング方向が平行で、かつ互いに向向するようにセル厚6ミクロンの液晶セルを組み立て、チッソ(株)社製フッ素系液晶であるFB01を封入した。封入後120℃で30分間アイソトロピック処理を行い、室温まで徐冷して液晶素子を得た。この液晶素子の配向性は良好であり、このセル

の電圧保持率は25℃で92.2%であった。

#### 【0023】比較例2

20gのp-ジクロロシクロファンを石英管の末端に置き $1.3 \times 10^{-2} \sim 1.3 \times 10^{-3}$  kPaまで減圧後、100～150℃でp-ジクロロシクロファンを蒸気とした。蒸発物を600～700℃の分解炉を通過させた後、室温の蒸着室に導き、常温で片面にITO電極を設けた透明ガラス基板上にポリモノクロロバラキシリレンの皮膜を形成した。このポリモノクロロバラキシリレン膜が形成された基板2枚の塗膜面をそれぞれラビング処理して液晶配向膜とし、ラビング方向が平行で、かつ互に対向するようにセル厚6ミクロンの液晶セルを組み立て、チッソ（株）社製フッ素系液晶であるFB01を封入した。封入後120℃で30分間アイソトロピック処理を行い、室温まで徐冷して液晶素子を得た。この液晶素子の配向性は良好であり、このセルの電圧保持率は25℃で89.0%であった。

#### 【0024】比較例3

20gのp-ジエチルシクロファンを石英管の末端に置き $1.3 \times 10^{-2} \sim 1.3 \times 10^{-3}$  kPaまで減圧後、100～150℃でp-ジエチルシクロファンを蒸気とした。蒸発物を600～700℃の分解炉を通過させた後、室温の蒸着室に導き、常温で片面にITO電極を設けた透明ガラス基板上にポリモノエチルバラキシリレンの皮膜を形成した。このポリモノエチルバラキシリレン膜が形成された基板2枚の塗膜面をそれぞれラビング処理して液晶配向膜とし、ラビング方向が平行で、かつ互に対向するようにセル厚6ミクロンの液晶セルを組み\*

\*立て、チッソ（株）社製フッ素系液晶であるFB01を封入した。封入後120℃で30分間アイソトロピック処理を行い、室温まで徐冷して液晶素子を得た。この液晶素子の配向性は悪く、このセルの電圧保持率は25℃で93.0%であった。

#### 【0025】比較例4

2. 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンの8.06gとピロメリット酸二無水物の4.36gとパラアミノフェニルトリメチキシラン0.11gをNMP中で重合し、ポリアミド酸溶液を得た。得られた該溶液にブチルセロソルブとNMPとの1:1の混合溶液を加えて3重量%に希釈した後、片面にITO電極を設けた透明ガラス基板上に回転塗布法（スピンナー法）で塗布した。塗布後100度で10分乾燥した後、オーブン中で一時間かけて180℃まで昇温を行い、180℃で90分間加熱処理を行い、ポリイミド膜を得た。このポリイミド膜が形成された基板2枚の塗膜面をそれぞれラビング処理し液晶配向膜とし、ラビング方向が平行で、かつ互に対向するようにセル厚6ミクロンの液晶セルを組み立て、チッソ（株）社製FT用液晶FB01を封入した。封入後120℃で30分間アイソトロピック処理を行い、室温まで徐冷して液晶素子を得た。この液晶素子の配向性は良好であったが、このセルの電圧保持率は25℃で75.0%しかなかった。比較のため実施例及び比較例の結果を表1に纏めて示した。

#### 【0026】

【表1】

実施例又は比較例	成膜温度	液晶配向性	電圧保持率
実施例1	常温	良好	99.3%
比較例1	常温	良好	92.2%
比較例2	常温	良好	89.0%
比較例3	常温	不良	93.0%
比較例4	180℃	良好	75.0%

#### 【0027】

【発明の効果】本発明の液晶配向膜は、穏和な条件下すなわち常温で基板上に無色透明な膜として製膜可能であり、通常のラビング処理等によって、広い表示面積の基板全域にわたり均一に液晶を配向させることができる。また、該液晶配向膜を用いた液晶表示素子は、良好な電圧保持率を有し表示画面のちらつきもなく、かつ、明る

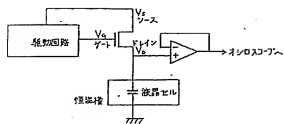
く高品位なものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】電圧保持率の測定に用いられる回路図である。

【図2】Vsは、ゲートパルス幅69μs、周波数30Hz、波高±4.5Vの矩形波である。V0は、図1に示す回路のソースにVsを印加し、オシロスコープより読み取った波形である。

【図1】



【図2】

